

51

Int. Cl.

C 07 d

D 061

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl. 12 p. 10/08

81.1

Behördensitz

19

20

21

22

23

Offenlegungsschrift 1936 760

Aktenzeichen: P 19 36 760.3

Anmeldetag: 18. Juli 1968

Offenlegungstag: 22. Januar 1970

Ausschlusspriorität: —

BEST AVAILABLE COPY

53

Unionspriorität

54

Datum:

19. Juli 1968

55

Land:

Schweiz

56

Aktenzeichen:

10887-88

57

Bezeichnung:

Triazolyl-Cumarine

58

Zusatz zu:

59

Ausscheidung aus:

60

Anmelder:

J. R. Geigy AG, Basel (Schweiz)

Vertreter:

Zumstein, Dr. F., Assmann, Dipl.-Chem., Dr. rer. nat. B.,
Koenigsberger, Dipl.-Chem., Dr. R., Holzhauser, Dipl.-Phys., R.,
Patentanwälte, 8000 München

61

Als Erfinder benannt:

Kirchmayer, Dr. Rudolf, Binninger, Rody, Dr. Jean, Basel (Schweiz)

Beschreibung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4.9.1967 (BGBl. S. 966)

DT 1936760

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Asmann
Dr. R. Koenigsberger - Dipl. Phys. R. Holzbauer
Dr. F. Zumstein jun.
Patentanwälte
München 2, Bräuerstraße 4/III

3-2877 *

TRIAZOLYL - CUMARINE

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, in 3-Stellung substituierte Cumarine, die in 7-Stellung einen 1,2,3-Triazolyl-(4)-Rest enthalten, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung zum optischen Aufhellen von organischem Material, sowie das mit ihrer Hilfe aufgehellte Material und Textilbehandlungsmittel, welche diese Cumarine enthalten, als industrielles Erzeugnis.

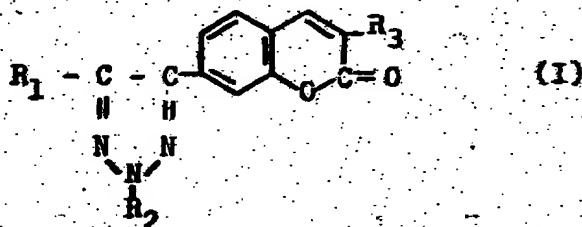
Es sind bereits 3-Phenylcumarine, welche in 7-Stellung durch einen 4,5-Areno-v-triazolyl-(2)-Rest substituiert sind, als Aufhellungsmittel für organisches Material vorgeschlagen worden. Diese Weissstöner emittieren jedoch ein Fluoreszenzlicht, das einen unerwünschten Grünstich aufweist oder besitzen eine zu starke gelbe Eigenfarbe und verleihen daher bei höheren Dosierungen dem aufgehellten organischen Material einen grünlichen Aspekt, wodurch die visuelle Weissempfindung stark beeinträchtigt wird. Ausserdem sind diese Produkte auf den für die Textilindustrie so wichtigen Polyamid- und Polyesterfasern verhältnismässig wenig lichtecht und vergilben deutlich bei längerer Belichtung des damit weissgetönten Materials.

Auch 3-Phenylcumarine, welche im 3-Phenyl-Rest eine p-ständige 4,5-Areno-v-triazolyl-(2)-Gruppe enthalten, sind schon als Weissstöner für Textilien vorgeschlagen worden. Diese Produkte fluores-

zieren jedoch nur schwach und grünstichig, sind zur Erzielung eines brillanten Aufhellungseffektes ungeeignet und haben bisher keine industrielle Bedeutung erlangt.

Auch die ebenfalls vorbekannten 3-Phenylcumarine, welche in 7-Stellung eine v-Triazolyl-(1)-gruppe enthalten, ergeben ungenügende Weisseffekte.

Es wurde nun gefunden, dass überraschenderweise die neue Klasse von 1,2,3-Triazolyl-(4)-cumarinen der Formel I viel wertvollere, als Weisstöner verwendbare Stoffe umfasst:



In dieser Formel bedeuten

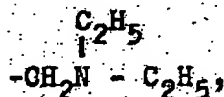
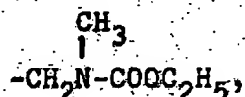
- R_1 eine niedere Alkyl-, oder eine gegebenenfalls nichtchromogen substituierte Phenylgruppe,
- R_2 eine niedere Alkylgruppe oder einen gegebenenfalls nichtchromogen substituierten benzoiden aromatischen Rest, und
- R_3 eine gegebenenfalls nichtchromogen substituierte Phenylgruppe.

Unter R_1 versteht man insbesondere die Methyl- oder Äthylgruppe, die iso- oder n-Propyl- oder Butyl-gruppen, die Phenylgruppe oder die gegebenenfalls durch niedere Alkyl- oder Alkoxy-

gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, durch Fluor-, Chlor-, oder die Trifluormethyl-gruppen substituierte Phenylgruppen,

R_2 kann vorzugsweise die Methyl- oder Aethyl-gruppe, die iso- oder n-Propyl- oder Butyl-gruppe sein oder einen gegebenenfalls nichtchromogen substituierten benzoiden aromatischen Rest (Hans Beyer, Lehrbuch der organ. Chemie, 1963, 10. Aufl., S. Hirzel Verlag, Leipzig) bedeuten, wie den Phenyl-, 1- oder 2-Naphthyl- oder den Biphenylrest. Dieser benzoid aromatische Rest kann z. Bsp. durch niedere Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl- oder iso-Butyl-gruppen; Fluor, besonders aber Chlor oder die Trifluormethylgruppe, Alkoxygruppen wie Methoxy-, Aethoxy-, Propoxy-, Butoxy-gruppen, O-Acyl- oder -NH-Acylgruppen, wobei die Acylreste insbesondere die Acetyl-, Propionyl-, Butyryl- oder Benzoylreste, bedeuten, an Nachbarstellungen des Benzolrings gebundene Alkyl- oder Alkyläthergruppen, wie Tetramethylen- oder Methylendioxy-gruppen; ferner Sulfonsäuregruppen, Sulfamidgruppen und am Stickstoff substituierte Sulfamidgruppen, beispielsweise gegebenenfalls substituierte N-Alkyl- und N-Dialkylsulfamoyl-gruppen, wie N-Methyl-, N-Aethyl-, N-Butyl-, N-Hydroxyäthyl-, N-Methoxyäthyl-, N-Aethoxyäthyl-, N-Dimethylaminoäthyl-, N-Dimethylaminopropyl-, N-Diäthylaminoäthyl-sulfamoyl-gruppen und N-Dimethyl- und N-Diäthylsulfamoyl-gruppen und Morpholinosulfonylgruppen; Alkylsulfonylgruppen, wie Methylsulfonyl-, Aethylsulfonyl-, Butylsulfonyl-, Phenylsulfonyl-gruppen, Carboxyl-

gruppen; die Sulfonsäurephenylester; Carboxygruppen, wie Carbonsäuremethylester-, Carbonsäureäthylester-, Carbonsäurebutylester-, Carbonsäurebenzylester- oder Carbonsäurecyclohexylester-gruppen; Carbonsäureamidgruppen und am Stickstoff substituierte Carbonsäureamidgruppen, wie Carbonsäure-äthylamid-, Carbonsäure-diäthylamid-, Carbonsäure-monoäthanolamid-, Carbonsäure-(3-methoxy-propylamid)-, Carbonsäure-morpholid-, Carbonsäure-piperidid- oder Carbonsäure-(3-dimethylamino)-propylamid-gruppen; ferner substituierte Alkylgruppen wie



substituiert sein.

Unter R_3 versteht man insbesondere die Phenylgruppe oder die gegebenenfalls durch niedere Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, durch Fluor, Chlor oder die Trifluormethylgruppe substituierte Phenylgruppe.

In besonders bevorzugten Verbindungen der Formel I bedeutet R_1 die Methyl-, R_2 die Phenyl-, eine Alkylphenylgruppe oder eine Fluor- oder Chlor-phenylgruppe und R_3 die Phenylgruppe.

Die Verbindungen der Formel I weisen geringe Eigenfarbe, d.h. geringe Lichtabsorption im sichtbaren Teil des Spektrums auf und fluoreszieren im Tageslicht intensiv blauviolett bis violett.

Die Verbindungen der Formel I sind sehr chlorbeständig und sind wesentlich besser löslich in organischen Lösungsmitteln als die vergleichbaren Verbindungen des Standes der Technik. Die gute Löslichkeit der erfindungsgemässen 7-[2,5-disubstituierten-1,2,3-Triazolyl-(4)]-3-aryl-cumarine in organischen Lösungsmitteln ermöglicht eine besonders vorteilhafte Reinigung der optischen Aufheller nach deren technischer Herstellung, d.h. die optischen Aufheller lassen sich in besonders reiner Form herstellen. Die neuen Cumarinverbindungen der Formel I, die farblose bis gelbliche kristalline Substanzen sind, verleihen in geringen Mengen vergilbtem organischem Material, dem sie nach üblichen Methoden einverleibt bzw. auf das sie nach üblichen Methoden aufgebracht werden, einen rein weissen Aspekt im Tageslicht und sind darum wertvolle optische Bleichmittel. Sie zeichnen sich im Vergleich mit bekannten vergleichbaren optischen Bleichmitteln der Cumarinreihe durch einen neutraleren Weissseffekt und eine dadurch bedingte bessere Abendfarbe, durch sehr gute Temperaturbeständigkeit bei der Applikation, sowie eine gute Beständigkeit gegenüber chemischen Bleichmitteln wie Chloriten, Perboraten und Percarbonaten aus.

Sie eignen sich daher als Weissstöner für Substrate der verschiedensten Art; so zeigen die 7-[2,5-disubstituierten-1,2,3-Triazolyl-(4)]-3-arylcumarine gute Weissseffekte auf Cellulose- und Polyamidmaterialien, wie Baumwolle, Viskoseseide, Zellwolle, Nylon, Polyamiden auf der Basis von Caprolactam, Wolle und Seide, wobei die Polyamide vorzugsweise aus saurem wässrigem Bade oder

in der Spinnmasse, die Cellulose-substrate aus saurem bis alkalischem wässrigem Bade aufgehellt werden. Produkte mit kationischem Charakter eignen sich insbesondere zum Aufhellen von Textilmaterialien aus polymerem und copolymerem Acrylnitril. Besonders wertvoll und wichtig sind jedoch solche erfindungsgemässe Triazoly-cumarine, die

keine ionogenen Gruppen enthalten. Diese Produkte sind zum optischen Aufhellen von hochmolekularem hydrophobem, organischem Material geeignet, vor allem zum Aufhellen von synthetischen organischen Polyplasten, d.h. durch Polymerisation, z.B. Polykondensation oder Polyaddition erhältlichen Kunststoffen, wie von Polyolefinen, z.B. Polyäthylen oder Polypropylen, ferner von Polyvinylchlorid, vor allem aber von Polyestern, insbesondere Polyestern aromatischer Polycarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, wie Polyterephthalsäureglykoläthern, synthetischen Polyamiden, wie Nylon-6 und Nylon-66, aber auch Celluloseestern, wie Celluloseacetaten.

Das optische Aufhellen des hochmolekularen hydrophoben organischen Materials erfolgt beispielsweise dadurch, dass man diesem geringe Mengen erfindungsgemässer optischer Aufheller, vorzugsweise 0,001 bis 1 % bezogen auf das aufzuhellende Material, gegebenenfalls zusammen mit anderen Substanzen, wie Weichmachern, Stabilisatoren oder Pigmenten, einverleiht. Man kann die Aufheller beispielsweise gelöst in Weichmachern, wie Dioctylphthalat, oder zusammen mit Stabilisatoren, wie Dibutyl-zinn-dilaurat oder Natrium-pentaoctyl-tripolyphosphat, oder zusammen mit Pigmenten,

wie beispielsweise Titan-dioxyd, in die Kunststoffe einarbeiten. Je nach der Art des aufzuhellenden Materials kann der Aufheller auch in den Monomeren vor der Polymerisation, in der Polymerenmasse oder zusammen mit dem Polymeren in einem Lösungsmittel gelöst werden. Das so vorbehandelte Material wird hierauf nach an sich bekannten Verfahren, wie Kalandrieren, Pressen, Strangpressen, Streichen, Giessen und vor allem Verspinnen und Strecken, in die gewünschte endgültige Form gebracht. Man kann die Aufheller auch in Appreturen einarbeiten, beispielsweise in Appreturen für Textilfasern wie Polyvinylalkohol, oder in Harze bzw. Harzvorkondensate wie z.B. Methylolverbindungen von Aethylenharnstoff, die zur Textilbehandlung dienen.

Vorzugsweise wird jedoch hochmolekulares organisches Material in Form von Fasern aufgehellt. Zum Aufhellen dieser Fasermaterialien verwendet man vorteilhaft eine wässrige Dispersion erfindungsgemässer 7-[2,5-disubstituierter-1,2,3-Triazolyl-(4)]-3-aryl-cumarine der Formel I. Die Aufhellerdispersion weist hierbei vorzugsweise einen Gehalt von 0,005 - 0,5 % an erfindungsgemäßigem v-Triazol, bezogen auf das Fasermaterial, auf. Daneben kann die Dispersion Hilfsstoffe enthalten, wie Dispergatoren, beispielsweise Kondensationsprodukte 10 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisender Fettalkohole oder Alkylphenole mit 15 bis 25 Mol Aethylenoxyd, oder Kondensationsprodukte 16 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisender Alkylmono- oder Polyamine mit mindestens 10 Mol Aethylenoxyd, organische Säuren wie Ameisen-, Oxal- oder Essigsäure, Waschmittel, Quellmittel wie Di- oder Trichlorbenzole,

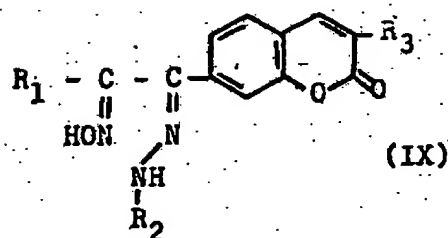
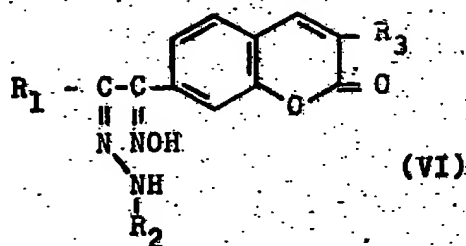
909884/1805

Netzmittel wie Sulfobernsteinsäure-alkylester, Bleichmittel wie Natriumchlorit, Peroxyde oder Hydrosulfite, sowie gegebenenfalls Aufhellungsmittel anderer Klassen, wie z.B. celluloseaffine Derivate des Stilbens.

Die Aufhellung des Fasermaterials mit der wässrigen Aufhellerdispersion erfolgt entweder im Ausziehverfahren, bei Temperaturen von vorzugsweise 30 bis 150°C oder im Foulardverfahren. Im letzteren Falle imprägniert man die Ware mit einer beispielsweise 0,2 - 0,5%igen Aufhellerdispersion und stellt sie z.B. durch trockene oder feuchte Hitzebehandlung fertig, beispielsweise durch Dämpfen bei 2 Atm. oder nach erfolgter Trocknung durch kurzes trockenes Erhitzen auf 180 - 220°, wobei gegebenenfalls das Gewebe zugleich noch thermofixiert wird. Das derart behandelte Fasermaterial wird zum Schluss gespült und getrocknet.

Erfindungsgemäss optisch aufgehelltes hochmolekulares, organisches Material, insbesondere das nach dem Ausziehverfahren aufgehellte synthetische Fasermaterial, weist ein gefälliges, rein weisses, blauviolett bis blaustichig fluoreszierendes Aussehen auf.

Die erfindungsgemässen 7-[2,5-disubstituierten-1,2,3-Triazolyl-(4)]-3-arylcumarine der Formel I werden durch Kondensation aus den Oximhydrazonen der Formel VI bzw. IX,



worin

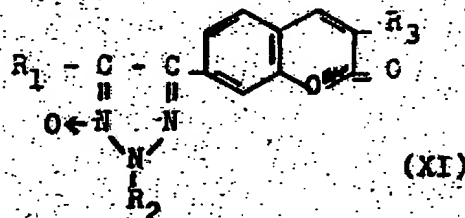
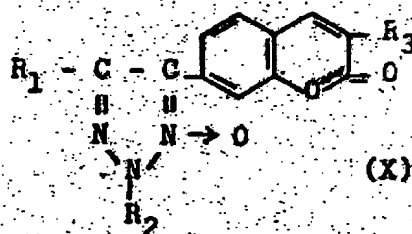
R_1 , R_2 und R_3 die in Formel I genannte Bedeutung haben, unter Wasserabspaltung mit Protonsäuren oder Säureanhydriden, gegebenenfalls unter Erhitzen erhalten.

Als Beispiele ringschliessender Protonsäuren seien in erster Linie die Halogenwasserstoffsäuren erwähnt, als wirksame Säureanhydride die anorganischen Anhydride Phosphorpentoxid und Schwefeltrioxid, die gemischt anorganisch-organischen Anhydride, wie die Alkanoyl- und Aroyl-, Alkylsulfonyl- und Arylsulfonylhalogenide, beispielsweise Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Toluolsulfochlorid, sowie die rein organischen Anhydride, wie Acetanhydrid, Benzoesäureanhydrid, ferner das gemischte Anhydrid von Ameisensäure und Essigsäure.

Die Kondensation der Oximhydrazone zu den erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I kann in Gegenwart von unter den Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Als solche kommen hochsiedende Kohlenwasserstoffe und Halogenwasserstoffe in Betracht, beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzole, Xylole; es können auch inerte leicht oder stärker basische Lösungsmittel verwendet werden, beispielsweise Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder Pyridin, Picoline, Chinoline. Je nach

Substituenten der Oximhydrazone kann der Ringschluss durch einfaches Stehenlassen der Reaktionsmischung oder durch Erhitzen derselben bewirkt werden. Als Reaktionstemperatur kommen Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 250°C, vorzugsweise 200°C in Frage. Manchmal zeitigt die Gegenwart basischer Katalysatoren wie wasserfreier Alkali- oder Erdalkalisalze organischer Säuren, zum Beispiel Natrium- oder Kalium-acetat, günstige Ergebnisse bezüglich Ausbeuten und Reinheit der Endprodukte. Das Fortschreiten der Ringschlussreaktion lässt sich am besten im Dünnschichtchromatogramm verfolgen. Das bei der Verwendung gemischt anorganisch-organischer oder rein organischer Säureanhydride intermediäre Auftreten O-acylierter Zwischenstufen ist für den Reaktionsverlauf von nur unwesentlicher Bedeutung.

Erfindungsgemässe Triazolylicumarine können aus den Oximhydrazonen der Formel VI bzw. IX auch hergestellt werden durch Oxydation in die entsprechenden Triazoloxyde der Formel X bzw. XI



und Reduktion der letzteren zu den entsprechenden Triazolylverbindungen.

Der oxydative Ringschluss kann durch Einwirkung der verschiedensten Oxydationsmittel bewirkt werden; dabei ist das

Arbeiten in oxydationsbeständigen Lösungsmitteln empfehlenswert. In saurer, beispielsweise essigsaurer Lösung sind Bichromat oder Wasserstoffsuperoxyd brauchbare Oxydationsmittel; in basischen Lösungsmitteln, wie Pyridin oder Pyridin-Wassergemischen kommen beispielsweise Kaliumferricyanid oder Chlorlauge in Frage. Das allgemein anwendbare und deshalb bevorzugte Verfahren besteht in der Oxydation mit Kupfer-(II)-sulfat in Pyridin-Wasser. Es brauchen dabei nicht stöchiometrische Mengen an Kupfer eingesetzt werden, weil das bei der Reaktion entstehende einwertige Kupfer während der Reaktion durch Einblasen von Luft oder Sauerstoff ständig wieder in die zweiwertige Stufe übergeführt werden kann.

Für die Reduktion der Triazoloxyde zu den Triazolen nach bekannten Methoden wird vorteilhaft die Reduktion mit unedlen Metallen und Säure wie Zinkstaub in Essigsäure oder Essigsäure-Wasser-Gemischen gewählt. Man kann zur Reduktion aber auch Salze reduzierender Säuren des Schwefels oder Phosphors verwenden.

Die für die beschriebenen Herstellungsmethoden der erfindungsgemässen Triazolyleumarine der Formel I benötigten Oximhydrazone der Formel VI erhält man aus β -Keto-carbonsäureestern, beispielsweise den folgenden:

Tabelle I

Acetessigsäure-Äthylester
Propionylessigsäure-Äthylester
Butyrylessigsäure-Äthylester
Valeroylessigsäure-Äthylester

die bereits beschriebenen, als Ausgangsmaterial zur Herstellung der erfindungsgemässen Triazolylcumarine benötigten Oximhydrazene der Formel VI erhält.

Beispiele geeigneter Diazoniumsalze der Formel III sind die Diazoniumsalze folgender Aminocumarine :

Tabelle II

3-Phenyl-7-aminocumarin
3-(3-Methyl-phenyl)-7-aminocumarin
3-(4-Methyl-phenyl)-7-aminocumarin
3-(3,4-Dimethyl-phenyl)-7-aminocumarin
3-(3-Chlor-phenyl)-7-aminocumarin
3-(4-Chlor-phenyl)-7-aminocumarin
3-(2,4-Dichlor-phenyl)-7-aminocumarin
3-(4-Fluor-phenyl)-7-aminocumarin
3-(3-Methoxy-phenyl)-7-aminocumarin

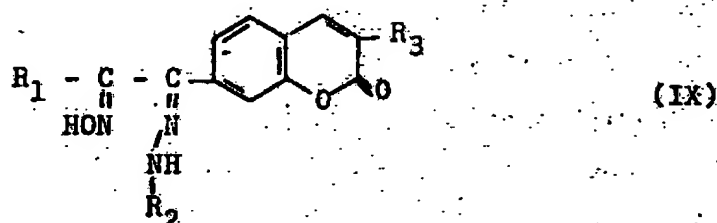
Zur Herstellung der Oximhydrazone der Formel VI nach den beschriebenen Methoden werden Hydrazine der Formel V verwendet, insbesondere

Tabelle III

Methyl-hydrazin
Aethyl-hydrazin
Propyl-hydrazin
Butyl-hydrazin
Phenyl-hydrazin

p-Methylphenyl-hydrazin
p-Butylphenyl-hydrazin
p-Methoxyphenyl-hydrazin
o-Methoxyphenyl-hydrazin
m-Chlorphenyl-hydrazin
p-Chlorphenyl-hydrazin
3,4-Dichlorphenyl-hydrazin
p-Carboxyphenyl-hydrazin
p-Carboäthoxyphenyl-hydrazin
o-Acetyloxyphenyl-hydrazin
p-Acetyloxyphenyl-hydrazin
o-Benzoyloxyphenyl-hydrazin
p-Benzoyloxyphenyl-hydrazin
2-Naphthyl-hydrazin
1-Naphthyl-hydrazin
p-Methylsulfonylphenyl-hydrazin
p-Phenylsulfonylphenyl-hydrazin
p-Phenylphenyl-hydrazin
p-Phenylhydrazin-sulfonsäure
p-Dimethylsulfamoylphenyl-hydrazin
p-Dibutylsulfamoylphenyl-hydrazin
p-Phenylhydrazin-sulfonsäurephenylester
p-Acetylaminophenyl-hydrazin
p-Butyrylaminophenyl-hydrazin

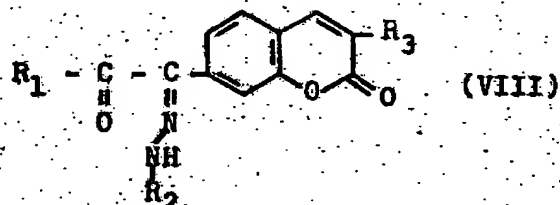
Die Oximhydrazone der Formel IX,



die ebenfalls zur Herstellung der erfindungsgemässen Triazolyli-cumarine der Formel I dienen, erhält man aus den bereits beschriebenen β -Ketocarbonsäureestern der Tabelle I über die β -Keto- α -arylhydrazone der Formel VII



durch Umsetzung mit Diazoniumsalzen der Formel III, Tabelle II, zu Verbindungen der Formel VIII,



die mit Hydroxylamin zur Reaktion gebracht werden.

R_1 , R_2 und R_3 haben in den Formeln II - XI die in Formel I angegebene Bedeutung.

Weitere Einzelheiten sind den folgenden Beispielen zu entnehmen. Darin sind die Temperaturen in Celsiusgraden angegeben.

909884/1805

Beispiel 11.1 2-Phenyl-4-[3-phenylcumarinyl-(7)]-5-methyl-v-triazol

Eine Lösung von 130,0 g Acetessigsäureäthylester in 300 ml Wasser und 100 ml konz. Natronlauge wird nach 24 Stunden Stehen bei Raumtemperatur mit 70,0 g Natriumnitrit in 300 ml Wasser versetzt. Man kühlt diese Lösung auf 0 - 5° ab und lässt unter Rühren bei dieser Temperatur innert 2 Stunden 421,0 g 2 %ige Schwefelsäure zutropfen. Unter CO₂-Entwicklung bildet sich das Oximinoaceton, das sich zum Teil in farblosen Kristallen abscheidet. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden bei 5° gerührt und hierauf werden Lösungen von 25 g Kupfersulfat-pentahydrat in 125 ml Wasser und von 50 g Natriumsulfit in 400 ml Wasser zugegeben. Es entsteht eine dunkelgrüne Lösung, in welche innert 4 Stunden bei 5 - 10° eine Suspension des durch Diazotieren aus 240 g 3-Phenyl-7-aminocumarin erhaltenen Diazoniumsalzes eingetropft wird. Unter starker Stickstoffentwicklung scheidet sich das 2-Methyl-1-[3-phenylcumarinyl-(7)-glyoxal-1-monoxim in Form gelbbrauner Kristalle ab. Diese werden abgesaugt, mit Methanol und Wasser gewaschen und getrocknet.

61,4 g des so erhaltenen 2-Methyl-1-[3-phenylcumarinyl-(7)-glyoxal-1-monoxim werden bei 60 - 70° in 200 ml Pyridin gelöst. In diese Lösung werden innert einer Stunde 21,6 g Phenylhydrazin eingetropft und hierauf wird das Reaktionsgemisch 1 1/2 Stunden bei 60 - 70° gerührt. Hierauf wird eine Lösung von 112 g Kupfersulfat-pentahydrat in 200 ml Wasser innerhalb 1 Stunde zugegeben.

Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden bei 80 - 90° gerührt und dann abgekühlt. Es scheidet sich dabei das 2-Phenyl-4-[3-phenylcumarinyl-(7)-]-5-methyl-v-triazol-3-oxyd ab. Das Reaktionsprodukt wird abgenutscht, mit heissem Methanol gewaschen und getrocknet.

60,0 g 2-Phenyl-4-[3-phenylcumarinyl-(7)-]-5-methyl-v-triazol-3-oxyd werden bei 90 - 100° in 700 ml Eisessig heiss gelöst. Zu dieser Lösung werden 22 g Zinkstaub zugegeben und dann werden innerhalb 1 Stunde 15 ml konz. Salzsäure zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird hierauf noch 2 Stunden bei 90 - 100° nachgerührt, heiss filtriert und das Filtrat mit etwas Wasser verdünnt. Das 2-Phenyl-4-[3-phenylcumarinyl-(7)-]-5-methyl-v-triazol scheidet sich in Form feiner Nadeln ab, welche nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol bei 205° schmelzen.

Wenn man statt Phenylhydrazin die folgenden Hydrazinverbindungen mit 2-Methyl-1-[3-phenylcumarinyl-(7)-glyoxal-1-monoxim umgesetzt und weiter gleich verfährt wie vorstehend beschrieben, dann erhält man folgende v-Triazole:

Aus o-Methoxyphenylhydrazin:

1.2 2-(2'-Methoxyphenyl)-4-[3-phenylcumarinyl-(7)-]-5-methyl-v-triazol F. 205°

Aus o-Benzoyloxyphenylhydrazin:

1.3 2-(2'-Benzoyloxyphenyl)-4-[3-phenylcumarinyl-(7)-]-5-methyl-v-triazol F. 204

Aus p-Aethylsulfonylphenylhydrazin:

1.4 2-(4'-Methylsulfonylphenyl)-4-[3-phenylcumarinyl-(7)-]-5-methyl-v-triazol F. 268

Aus p-Methoxyphenylhydrazin:

1.5 2-(4'-Methoxyphenyl)-4-[3-phenylcumarinyl-(7)-]-5-methyl-v-triazol F. 211°

1936760

Aus p-Carboxyphenylhydrazin:

- 1.6 2-(4'-Carboxyphenyl)-4-[3-phenylcumarinyl-(7)-]-5-methyl-v-triazol F. 300°

Aus 3,4-Dichlorphenylhydrazin:

- 1.7 2-(3',4'-Dichlorphenyl)-4-[3-phenylcumarinyl-(7)-]-5-methyl-v-triazol F. 270°

Aus p-Chlorphenylhydrazin:

- 1.8 2-(4'-Chlorphenyl)-4-[3-phenylcumarinyl-(7)-]-5-methyl-v-triazol F. 250°

Aus m-Chlorphenylhydrazin:

- 1.9 2-(3'-Chlorphenyl)-4-[3-phenylcumarinyl-(7)-]-5-methyl-v-triazol F. 246

Aus m-Methylphenylhydrazin:

- 1.10 2-(3'-Methylphenyl)-4-[3-phenylcumarinyl-(7)-]-5-methyl-v-triazol F. 193°.

Aus β -Naphthylhydrazin:

- 1.11 2-(2'-Naphthyl)-4-[3-phenylcumarinyl-(7)-]-5-methyl-v-triazol F. 222°.

Aus p-Phenoxyphenylhydrazin:

- 1.12 2-(4'-Phenoxyphenyl)-4-[3-phenylcumarinyl-(7)-]-5-methyl-v-triazol F. 184°

Aus o-Chlorphenylhydrazin:

- 1.13 2-(2'-Chlorphenyl)-4-[3-phenylcumarinyl-(7)-]-5-methyl-v-triazol F. 211°.

Beispiel 22.1 2-(4'-Methylphenyl)-4-[3-phenylcumarinyl-(7)]-5-methyl-
v-triazol

Eine Lösung von 286 g Acetessigsäureäthylester in 100 ml Wasser und 250 ml konz. Natronlauge wird nach 24-stündigem Stehen bei Raumtemperatur mit 600 ml Eisessig angesäuert. In diese Lösung wird bei 0 - 5° innert 2 Stunden eine in üblicher Weise aus 215 g p-Methylanilin hergestellte Diazoniumsarlösung eingetropft. Das Reaktionsgemisch wird hierauf 5 Stunden bei 10 - 20° gerührt, der gebildete kristalline Niederschlag wird abgenutscht und mit Methanol und Wasser gewaschen.

In die Lösung von 57,6 g des so erhaltenen 1-(4'-Methylphenyl)-hydrazono-2-methylglyoxals in 1500 ml Eisessig werden 7,5 g Kupfersulfat-pentahydrat und 15 g Natriumsulfit gelöst in 100 ml Wasser, eingetragen und bei 10° wird innert 4 Stunden eine Suspension des durch Diazotieren von 72,0 g 3-Phenyl-7-aminocumarin erhaltenen Diazoniumsalzes portionenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und hierauf das abgeschiedene 2-Methyl-1-[3-phenylcumarinyl-(7)]-glyoxal-1-(4'-methylphenyl)-hydrazon abgenutscht.

40,0 g 2-Methyl-1-[3-phenylcumarinyl-(7)]-glyoxal-1-(4'-methylphenyl)-hydrazon werden mit 14,0 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 27,2 g Natriumacetat in 200 ml Pyridin bei 90 - 100° gelöst und 12 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Hierauf wird zur Lösung des so erhaltenen Oximhydrazons bei 90° eine Lösung von

50,0 g Kupfersulfatpentahydrat in 50 ml Wasser eingetropft und weitere 2 Stunden bei 90° gerührt. Beim Abkühlen scheidet sich das 2-(4'-Methylphenyl)-4-[3-phenylcumariny-(7)]-5-methyl-triazol-1-oxyl kristallin ab.

10,0 g des so erhaltenen Triazoloxyls werden mit 10,0 g Zinkstaub in 80 ml Eisessig 8 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wird heiss filtriert und im Filtrat kristallisiert beim Abkühlen das 2-(4'-Methylphenyl)-4-[3-phenylcumariny-(7)]-5-methyl-v-triazol, welches aus 2 Umkristallisationen mit Chlorbenzol bei 244° schmilzt.

Beispiel 33.1 2,5-Diphenyl-4-[3-phenylcumarinyl-(7)]-v-triazol

49,3 g 1-Phenylhydrazono-2-phenylglyoxal werden bei Raumtemperatur in 2 l Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung werden 5 g Kupfersulfatpentahydrat und 10 g Natriumsulfit, gelöst in 100 ml Wasser, gegeben. In das auf 10° abgekühlte Reaktionsgemisch wird innert 1 Stunde eine Suspension des aus 48,0 g 3-Phenyl-7-aminocumarin erhaltenen Diazoniumsalzes portionenweise ²³⁷eingetragen. Man lässt das Reaktionsgemisch 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Hierauf wird das abgeschiedene 2-Phenyl-1-[3-phenylcumarinyl-(7)]-glyoxal-1-phenylhydrazon abgenutscht, das Nutschgut wird mit Methanol und Wasser gewaschen und aus Methylcellosolve umkristalliert. Das so erhaltene 2-Phenyl-1-[3-phenylcumarinyl-(7)]-glyoxal-1-phenylhydrazon schmilzt bei 216°.

22,2 g 2-Phenyl-1-[3-phenylcumarinyl-(7)]-glyoxal-1-phenylhydrazon werden mit 7,0 g Hydroxylaminhydrochlorid und 13,6 g Natriumacetat in 200 ml Pyridin bei 90 - 100° gelöst und 12 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Hierauf wird zur Lösung des so gebildeten Oximhydrazons bei 90° eine Lösung von 25 g Kupfersulfatpentahydrat in 50 ml Wasser eingetroppt und 1 Stunde bei 90° weitergerührt. Beim Abkühlen scheidet sich dann das 2,5-Diphenyl-4-[3-phenylcumarinyl-(7)]-v-triazol-1-oxyl kristallin ab.

10,4 g 2,5-Diphenyl-4-[3-phenylcumarinyl-(7)]-v-triazol-1-oxyl werden mit 10,0 g Zinkstaub in 300 ml Eisessig 8 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wird hierauf heiss filtriert. Im Filtrat kristallisiert beim Abkühlen das 2,5-Diphenyl-4-[3-phenylcumarinyl-(7)]-v-triazol, welches nach zwei Umkristallisationen aus Chlorbenzol bei 228° schmilzt.

Aus 1-Phenylhydrazono-2-(4'-chlorphenyl)-glyoxal erhält man in gleicher Reaktionsfolge wie vorstehend beschrieben:

3.2 2-Phenyl-4-[3-phenylcumarinyl-(7)]-5-(4'-chlorphenyl)-v-triazol

Aus 1-Phenylhydrazono-2-(4'-methylphenyl)-glyoxal:

3.3 2-Phenyl-4-[3-phenylcumarinyl-(7)]-5-(4'-methylphenyl)-v-triazol

Aus 1-Phenylhydrazono-2-(4'-methoxyphenyl)-glyoxal

3.4 2-Phenyl-4-[3-phenylcumarinyl-(7)]-5-(4'-methoxyphenyl)-v-triazol

909884/1805

AMERICAN

Beispiel 4

Zu 100 ml Wasser werden 0,2 g Trichlortenzol gegeben. Vom optischen Aufheller, erhalten nach Beispiel 1.1, wird eine Lösung hergestellt, indem man 1 g in 1000 ml Äthylenglykolmonomethyläther löst. Von dieser Stammlösung gibt man 3 ml zu der oben beschriebenen wässrigen Lösung. Diese wässrige, den Aufheller enthaltende Lösung wird auf 60° erwärmt, dann gibt man ein 3 g schweres Polyester-Gewebe in die Lösung. Man steigert die Temperatur innert 10 - 15 Min. auf 95° - 98°, und belässt bei dieser Temperatur 1 Stunde. Das Gewebe wird gespült und getrocknet.

Das so behandelte Gewebe zeigt gegenüber dem unbehandelten Ausgangsmaterial ein deutlich weisseres, brillanteres Aussehen.

909884/1805

BAD ORIGINAL

Beispiel 5

Zu 100 ml Wasser werden 0,2 g Natriumchlorit, 0,2 g Natriumnitrat und 0,2 g Oxalsäure und 3 ml einer Stammlösung des Aufhellers, hergestellt nach Beispiel 1.2, gegeben. (Die Stammlösung wird hergestellt, indem man 1 g des Aufhellers, Beispiel 1.2, in 1000 ml Äthylenglykoldimethoxyäthyläther löst.) Zusätzlich werden dieser wässrigen Lösung 0,2 g eines Carriers, der aus Trichlorbenzol besteht, zugegeben. Diese Lösung wird auf 60° erwärmt, dann gibt man ein 3 g schweres Polyester-Gewebe in die Lösung. Man steigert die Temperatur innert 10 - 15 Min. auf 85° und belässt 30 Min. bei dieser Temperatur. Dann wird die Temperatur auf 98 - 100° gesteigert, und bei dieser Temperatur weitere 30 Min. behandelt. Das Gewebe wird gespült und getrocknet.

Das so behandelte Gewebe zeigt gegenüber dem Ausgangsmaterial ein deutlich weisseres, brillanteres Aussehen.

Beispiel 6.

Zu 285 ml Wasser werden 0,3 g eines Alkylpolyglykoläthers und 0,15 g Trichlorbenzol gegeben. Vom optischen Aufheller, erhalten nach Beispiel 1.1, wird eine Lösung hergestellt, indem man 1 g in 1000 ml Äthylenglykolmonoäthyläther löst. Von dieser Stammlösung gibt man 15 ml zu der oben beschriebenen Lösung. Diese wässrige, den Aufheller enthaltende Lösung wird auf 20 - 30° erwärmt, dann gibt man ein 15 g schweres Polyester-Gewebe in die Lösung. Man steigert die Temperatur innert 30 Min. auf 100° und belässt bei dieser Temperatur 30 Min. Dann kühlt man innert 15 - 20 Min. auf 60° ab. Das Gewebe wird gespült und getrocknet.

Das so behandelte Gewebe zeigt gegenüber dem unbehandelten Ausgangsmaterial ein deutlich weisseres, brillantes Aussehen.

909884/1805

BAD ORIGINAL

Beispiel 7

Zu 100 ml Wasser werden 0,2-g des Natriumsalzes der Dioctylsulfobornsteinsäure gegeben. Vom optischen Aufheller nach Beispiel 1.9 wird eine 10%ige Sandmahlung hergestellt. Von dieser Sandmahlung gibt man 3 g zu der oben beschriebenen wässrigen Lösung. Mit dieser Lösung foulardiert (Abquetscheffekt 50 - 60%) man bei 20° ein Polyestergewebe (Walzendruck 30 kg/cm², Geschwindigkeit 3 m/Min). Das Gewebe wird bei ca. 60° getrocknet. Das trockene Gewebe wird 30 Sek. bei 200° fixiert.

Das so behandelte Gewebe zeigt gegenüber dem unbehandelten Ausgangsmaterial ein deutlich weisseres, brillanteres Aussehen.

909884/1805

JAN 1965

BAD ORIGINAL

Beispiel 8

Zu 100 ml Wasser werden 0,12 ml Ameisensäure 85%ig und 0,06 g Alkylpolyglykoläther gegeben. Vom optischen Aufheller nach Beispiel 1.9 wird eine Lösung hergestellt, indem man 1 g in 1000 ml Äthylenglykoldimethyläther löst. Von dieser Stammlösung gibt man 1,5 ml zu der oben beschriebenen wässrigen Lösung.

Diese wässrige, den Aufheller enthaltende Lösung wird auf 60° erwärmt, dann gibt man ein 3 g schweres Nylon-Stapel-Gewebe in die Lösung. Man steigert die Temperatur innert 10 - 15 Minuten auf 90 - 92° und belässt bei dieser Temperatur 30 Minuten. Das Gewebe wird gespült und getrocknet.

Das so behandelte Gewebe zeigt gegenüber dem unbehandelten Ausgangsmaterial ein deutlich weisseres und brillanteres Aussehen.

Beispiel 9

Im Kneiter werden 100 Teile Polypropylen mit 0,5 Teilen Titandioxid und 0,06 Teilen 2-(4'-Methylphenyl)-4-[3-phenylcumarinyl-(7)]-5-methyl-v-triazol bei 200° homogenisiert. Die Schmelze wird unter Inertgas von 2-3 atü und einer Temperatur von 280-300° nach bekannten Methoden durch Spinnköpfe versponnen. Die so erhaltenen Polypropylenfäden zeichnen sich durch einen hohen Weissgrad aus.

Einen ähnlichen Effekt erhält man, wenn in obigem Beispiel das genannte Cumarinyl-v-triazol durch 0,06 Teile 2-(3'-Methylphenyl)-4-[3-phenylcumarinyl-(7)]-5-methyl-v-triazol ersetzt wird.

Beispiel 10

0,06 Teile 2-(4'-Chlorphenyl)-4-[3-phenylcumariny1-(7)]-5-methyl-v-triazol werden mit einer Mischung, bestehend aus 67 Teilen Polyvinylchloridpulver, 33 Teilen Dioctylphthalat, 2 Teilen Di-n-butyl-dilauryl-dioxytannat und 0,3 Teilen Natriumpentaoctyl-tripolyphosphat auf dem Mischwalzwerk bei 160° während 15 Minuten gelatinisiert und anschliessend zu Folien ausgezogen. Die derart hergestellte Polyvinylchloridfolie zeigt im Tageslicht eine violette Fluoreszenz und einen deutlich weisseren Aspekt als entsprechende Folien, die ohne Zusatz dieses Aufhellungsmittels hergestellt wurden.

Beispiel 11

1000 Teile Polyestergranulat aus Polyterephthalsäureäthylenglykol werden innig mit 0,2 Teilen 2-(4'-Methylphenyl)-4-[3-phenylcumarinyl-(7)]-5-methyl-v-triazol vermischt und dann unter Stickstoff aus einem Extruder bei einer Temperatur von 260-285° in bekannter Weise durch eine Spinn Düse zu Fäden versponnen. Die so erhaltenen Polyesterfäden zeigen einen guten Weissgrad von vorzüglicher Licht- und Waschechtheit.

Einen ähnlichen Effekt erhält man, wenn in obigem Beispiel das genannte Cumarinyl-v-triazol durch 0,2 Teile 2-Phenyl-4-[3-phenylcumarinyl-(7)]-5-methyl-v-triazol oder 2-(4'-Chlorphenyl)-4-[3-phenylcumarinyl-(7)]-5-methyl-v-triazol ersetzt wird.

Beispiel 12

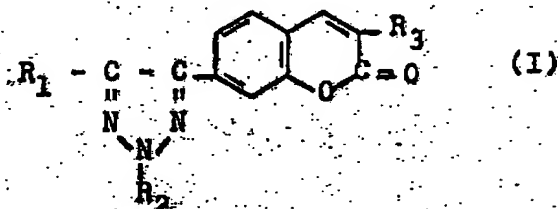
1000 Teile granuliertes Terylen werden mit 1 Teil fein-
pulverisiertem 2,5-Diphenyl-4-[3-phenylcumariny1-(7)]-v-triazol
während 3 Stunden im Rollgefäss vermischt. Das Granulat wird an-
schliessend mittels einer Schneckenpresse bei einer Kassetempera-
tur von 250° als endloser Kranz von 2 mm Durchmesser ausgepresst
und anschliessend granuliert. Das derart gewonnene Material
weist gegenüber dem Ausgangsgranulat eine verbesserte Farbe, d.h.
einen hohen Weissgrad auf. Es kann auf den üblichen Maschinen
zu Filamenten versponnen werden, die einen brillanten Weissgrad
aufweisen.

Beispiel 13

In einem Edelstahl-Autoklaven, der mit einem Rührer, einem Gaseinleitungsrohr, einer Vakuumvorrichtung, einem absteigenden Kühler, einer verschliessbaren Bodendüse, einer Einfüllschleuse und einem Heizmantel versehen ist, werden 388 g Benzol-1,4-dicarbon-säure-dimethylester, 300 g 1,2-Aethandiol und 0,4 g Antimonooxyd unter Durchblasen von Reinstickstoff auf 200° Aussentemperatur geheizt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Dabei destil-liert langsam Methanol ab. Nun werden unter Luftausschluss 0,4 g 2-Phenyl-4-[3-phenylcumarinyl-(7)]-5-methyl-v-triazol, gelöst in 40 g 1,2-Aethandiol, vorsichtig in den Autoklaven eingeschleust, nachdem man die Temperatur auf 190° fallen gelassen hat. Nach beendigter Zugabe wird die Temperatur innerhalb einer Stunde auf 285° Aussentemperatur gesteigert, wobei 1,2-Aethandiol abdestilliert. Hierauf wird an den Autoklaven Vakuum angelegt, der Druck langsam auf 0,2 Torr reduziert und die Kondensation unter diesen Bedingungen während 3 Stunden zu Ende geführt. Während dieser Operationen wird gut gerührt. Das flüssige Kondensationspolymere wird dann mit Stickstoff durch die Bodendüse ausgepresst. Aus den so erhal-tenen Polymeren können Monofilamente hergestellt werden, die einen brillant weissen Aspekt zeigen.

Patentansprüche

1. Triazolyl-cumarine der allgemeinen Formel I,



in welcher

- R_1 eine niedere Alkyl- oder eine gegebenenfalls nicht-chromogen substituierte Phenylgruppe,
 R_2 eine niedere Alkylgruppe oder einen gegebenenfalls nichtchromogen substituierten benzoiden Rest und
 R_3 eine gegebenenfalls nichtchromogen substituierte Phenylgruppe

bedeutet.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 die Methyl-, R_2 die Phenyl-, eine Alkylphenyl- oder eine Fluor- oder Chlorphenyl-gruppe und R_3 die Phenylgruppe bedeutet.

3. Verwendung von Triazol-cumarinen der Formel I der Ansprüche 1 und 2 als optische Aufheller.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.